

明細書

フッ素系環状化合物、フッ素系重合性单量体、フッ素系高分子化合物、並びにそれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

<技術分野>

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性单量体、及びフッ素系高分子化合物、さらにはそれを用いた真空紫外波長領域のレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

<背景技術>

フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用又は開発が続けられている。特に、各波長における透明性挙動の特徴を生かした場合、コーティング分野で応用されており、低屈折率性と可視光の透明性を応用した反射防止膜、高波長帯（光通信波長帯）での透明性を応用した光デバイス、紫外線領域（特に真空紫外波長域）での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。最近のレジスト材料の研究は、248 nm KrFから193 nm ArFエキシマレーザーや157 nmに代表される真空紫外領域のF₂レーザー用レジストに移行しており、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する酸不安定性基を組み込んだ高分子化合物を含有するレジスト材料が一般的に設計されている。酸不安定性基として、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基が、現在多用されているが、それらの酸不安定性基を含むレジスト材料は、露光後のアウトガス量が多く、さらに、ドライエッキングガスへの耐性と各波長での透明性が優れず、低ガラス転移点であるなどの欠点を有していた。具体的には、157 nm用の酸性基としては、トリフルオロメチルメタクリル酸、ヘキサフルオロカルビノール基、含フッ素環状アルコール基などの含フ

フッ素酸性基が開発されているが、それらの酸性基を保護する酸不安定性基が、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基の場合には、酸不安定性基に環構造が含まれないため、エッチング耐性が低下したり、ガラス転移点 (T_g) が低下したり、アウトガスが多く生成したりする欠点が生じてしまう。また、フッ素原子も含まれていないため、透明性を向上させることもできなかった。最近、環状炭化水素基を含有する酸不安定性基を用いることで、ドライエッチング耐性が改善できることが報告された（例えば、下記非特許文献1参照）が、疎水性のシクロヘキサン環構造であることから、当該酸不安定基の含有量に対して密着性や透明性が低下してしまう。そこで、ドライエッチング耐性を向上させ、かつ各使用波長での透明性と基板への密着性を高め、高いガラス転移点(硬度)を実現させる酸不安定性基の創出が望まれていた。

非特許文献1：S. Kodama, et al, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering (2002), 4690, 76-83.

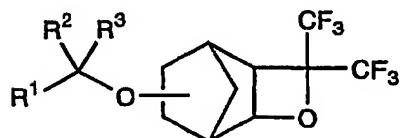
<発明の開示>

本発明の目的は、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性、高ガラス転移点を併せ持った酸不安定性基と、それを用いたフッ素系化合物、フッ素系高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供することにある。

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ノルボルナジエンとヘキサフルオロアセトンから数段階で誘導できる、高フッ素含量でオキサシクロプロタン環を有した新規フッ素系環状化合物を見出した。そのフッ素系環状化合物は、高いフッ素含量により、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、オキサシクロプロタン環の環内酸素原子の非共有電子対が環外に張り出しているため、基板への密着性及び成膜性を高め、さらには多環式構造により高いエッチング耐性及び高いガラス転移点を有することを見出した。そのフッ素系環状化合物を酸不安定性基として導入した重合性単量体を用いて、重合又は共重合したフッ素系高分子化合物をレジスト材料に適用

し、それを用いたパターン形成方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の構成に関する。

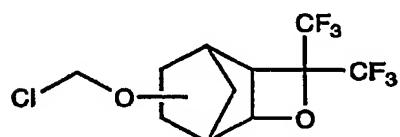
1) 一般式（1）で表されるフッ素系環状化合物。



(1)

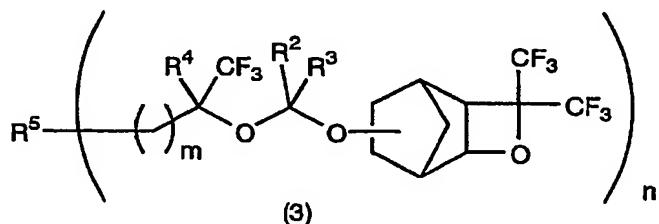
一般式（1）中、R¹はハロゲン原子を表し、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示す。前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

2) 構造式（2）で表される上記1) 項に記載のフッ素系環状化合物。



(2)

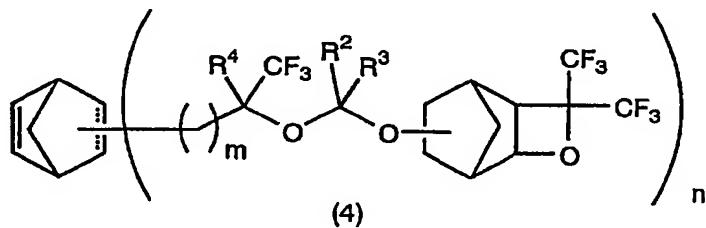
3) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式（3）で表されるフッ素系環状化合物。



一般式（3）中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴、R⁵は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、

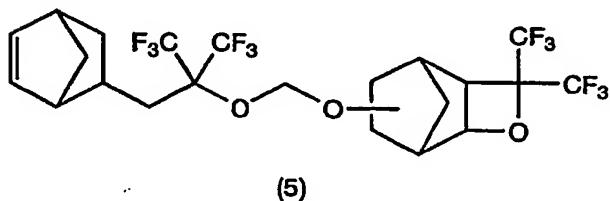
ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。さらにR⁵は任意の高分子鎖に結合していてもよい。nは1～5を、mは0～5を表す。

4) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(4)で表されるフッ素系環状化合物。

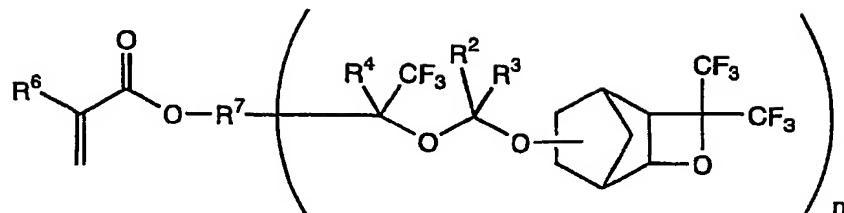


一般式(4)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を、mは0～5を表す。

5) 構造式(5)で表されるフッ素系環状化合物。



6) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(6)で表されるフッ素系環状化合物。



(6)

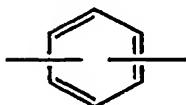
一般式(6)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。R⁶は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。nは1～5を表す。R⁷はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、mは0～5を表す。



(7)

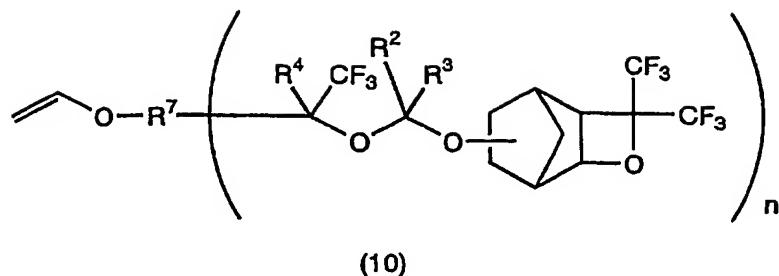


(8)

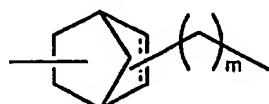


(9)

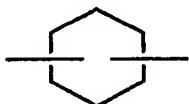
7) 上記1)項または2)項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(10)で表されるフッ素系環状化合物。



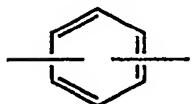
一般式（10）中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を表す。R⁷はメチレン基、メチン基あるいは構造式（7）～（9）で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式（7）中、mは0～5を表す。



(7)

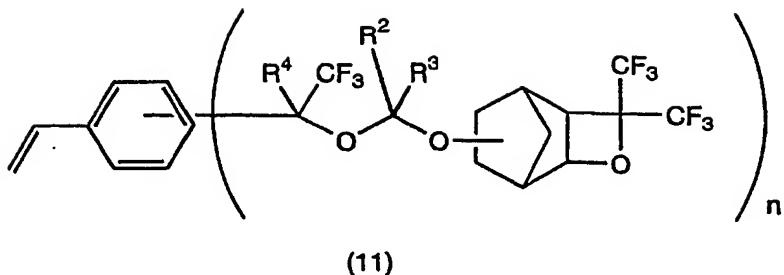


(8)



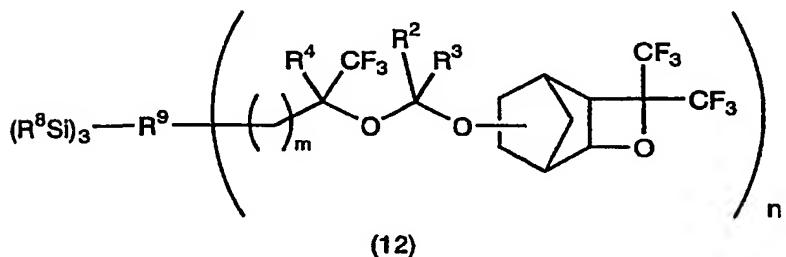
(9)

8) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式（11）で表されるフッ素系環状化合物。



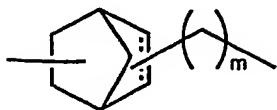
一般式（11）中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を表す。

9) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式（12）で表されるフッ素系環状化合物。

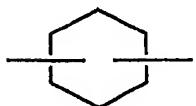


一般式（12）中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。R⁸はハロゲン原子、アルコキシ基を表す。nは1～5を、mは0～5を表す。R⁹は構造式（7）、（8）で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含ん

でもよい。

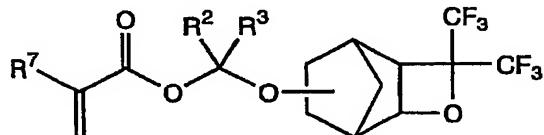


(7)



(8)

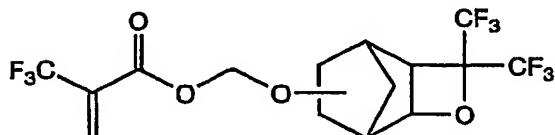
10) 上記1) 項または2) 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(13)で表されるフッ素系環状化合物。



(13)

一般式(13)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁷は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。

11) 構造式(14)で表されるフッ素系環状化合物。



(14)

12) 上記3) 項～11) 項のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物。

13) カルボキシル基、水酸基、ヘキサフルオロカービノール基、アミノ基、スルホン酸から選ばれた一種以上の官能基を含有した高分子と、上記1) 項また

は 2) 項に記載のフッ素系環状化合物とを反応することで得られたフッ素系高分子。

14) 上記 12) 項または 13) 項に記載のフッ素系高分子化合物を用いたレジスト材料。

15) 上記 14) 項に記載のレジスト材料を用いたパターン形成方法。

<図面の簡単な説明>

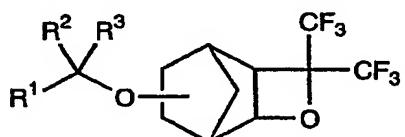
図 1 は実施例 1 の物性データとして IR スペクトルを示した図であり、

図 2 は実施例 3 の物性データとして IR スペクトルを示した図である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明のフッ素系環状化合物について説明する。本発明の一般式

(1) で表される化合物は、ノルボルナジエンとヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロブタン構造を有する化合物で、フッ素による透明性、環状酸素による密着性、多環構造によるエッチング耐性やガラス転移点 (T_g) の上昇やアウトガスの低下機能を有し、かつ溶解性を有する酸性基を持たず、かつ酸不安定性基として働く新規なフッ素系環状化合物である。

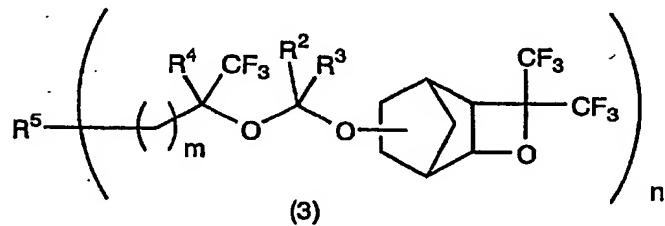


(1)

一般に、フッ素含有量の増加と共に、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域での透明性の向上が誘起されることが知られているが、一方、フッ素含有量の増加に伴って基板との密着性の低下や、成膜性の低下も誘起される。しかしながら、一般式 (1) に示される化合物は、オキサシクロブタン構造の環内酸素原子の非共有電子対が環外に張り出しているため、基板との密着性と成膜性を高め、多環式構造によりエッチング耐性を向上させ、さらにはガラス転移点も上昇させることを可能とした。

本発明による一般式（1）に示される化合物において、R¹はハロゲン原子を表し、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示す。前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。但し、透明性の低下、屈折率の増加が起こることから、炭素数は1～5がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、透明性向上を図るために、それら官能基の水素原子の一部又は全てがフッ素原子に置換された炭化水素基でもよい。

本発明の一般式（3）で表される化合物は、一般式（1）あるいは構造式（2）で表されるフッ素系環状化合物から誘導することができる。



一般式（3）で表される化合物においてR²、R³は、一般式（1）又は構造式（2）に含まれるR²、R³として例示したものと同じであり、R⁴、R⁵は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。さらにR⁵は任意の高分子鎖に結合していてもよい。また、nは1～5を、mは0～5を表す。

一般式（1）あるいは（2）の化合物を有する一般式（3）で表される高分子化合物を合成する方法としては、主に2つが挙げられる。第1の方法はR⁵の位置に重合性官能基を有した単量体を導入し、その重合反応により、一般式（1）又は（2）の構造を導入した高分子化合物を合成する方法である。第2の方法は、一般式（1）又は（2）の化合物を、高分子化合物中のカルボン酸、フェノール、ヘキサフルオロカルビノール、含フッ素環状アルコール基などの酸性

基と反応させて、高分子化合物中に一般式（1）あるいは（2）を導入する方法である。

まず第1の方法について説明する。重合反応して高分子材料として用いる場合、置換基の炭素数が多くなるに連れ立体障害による重合性の低下や、透明性の低下、屈折率の増加が起こることから、R⁴は炭素数1～5がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられ、透明性向上させる目的で、それら官能基の水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を用いてもよい。さらに、酸素原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。

R⁵に使用できる重合性官能基を例示するならば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基、スチリル基、含フッ素スチリル基、ノルボルニル基、含フッ素ノルボルニル基、シリル基などが挙げられる。アクリロイル基、メタクリロイル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、ノルボルニル基はその重合反応性の高さ、他のモノマーとの共重合反応性の高さから好適に用いることができる。官能基にフッ素原子を持つものは透明性や低屈折率性をさらに付与するために適用される。

第1の方法の高分子化合物とは、上記重合性官能基を持つ一般式（3）で示した化合物の単独重合、あるいは共重合させた高分子化合物のことである。その共重合可能な单量体は共重合反応性があれば特に制限されないが、具体的に例示するならば、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、二酸化硫黄、ビニルシラン、含フッ

素ビニルスルホンから選ばれた一種類以上の単量体との共重合が好適である。

次に本発明に使用できる第2の方法について説明する。第2の方法の目的物は一般式(3)に示すR⁵が任意の高分子鎖に結合した化合物である。すなわち、第2の方法に使用できる高分子化合物は酸性基として作用するカルボキシル基、フェノール基、ヘキサフルオロカルビノール基、含フッ素環状アルコール基などを予め高分子中に付与させておき、当該高分子化合物を有機溶媒溶液中で、塩基存在下、一般式(1)あるいは(2)の化合物を反応させ上述の酸性基を保護し、目的の高分子化合物を得る方法である。

ここで本発明に使用できる酸性基を有した高分子化合物について説明する。使用できる重合性単量体はすでに列挙した酸性基を有していればその構造には制限されないが、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、含フッ素アクリル酸、含フッ素メタクリル酸、フルオロアクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、ノニルフルオロブチルアクリル酸や、カルボキシル基含有のノルボルネン類、ヘキサフルオロカルビノールやその他の含フッ素アルコールを側鎖末端に有したアクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、環状オレフィン、ステレン、ノルボルネン類などである。なお、使用できる共重合性単量体としては特に制限されず、第1の方法で使用できる単量体及び共重合成分は例外なく第2の方法の単量体としても好適に採用される。

高分子化合物中の酸不安定性基の含有量は、高分子を任意のアルカリ溶液に不溶化させるために十分な量だけ含まれていればよく、具体的には高分子の酸性基に対して5モル%～100モル%の比率で酸不安定性基が導入された高分子化合物が使用できる。

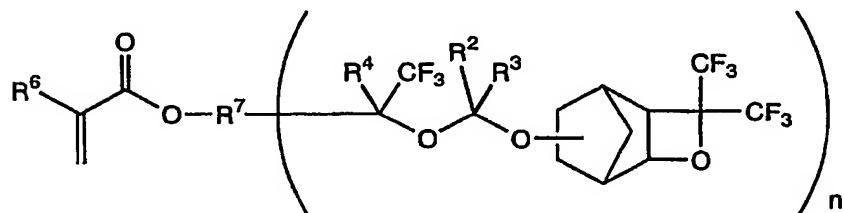
本反応に使用する塩基の役割は反応系中に発生する酸を捕捉することか、あるいは高分子の酸性基に作用させアルコキシド塩を生成させることである。本発明には無機塩基、有機塩基のどちらも使用でき、例示すれば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブロトキシド、カリウムtert-ブロトキシドなどの無機塩

基、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどの有機塩基である。特に、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミンが用いられ、高分子の酸性基1モルに対して、1～10モル、好ましくは1～3モル用いられる。

溶媒としては反応に関与せず、高分子化合物を溶解するものであれば特に制限はなく使用でき、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトン等のアルキルケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒等が例示でき、これらを単独で又は2種以上混合して使用してもよい。

反応温度は特に限定されないが、通常、0℃から200℃の範囲で反応が可能であり、好ましくは0℃～50℃である。反応後の処理は特に限定されないが、反応溶液を水又は氷水に加えた後、析出した高分子を有機溶媒に溶解し、ヘキサン等の溶媒で再沈、ろ過、乾燥して目的物を取り出す方法が可能である。

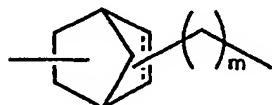
本発明の一般式(6)で表されるフッ素系環状化合物は、一般式(1)、構造式(2)のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される化合物である。



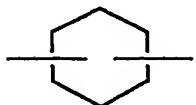
(6)

一般式(6)中、R¹～R⁴は、一般式(1)、構造式(2)又は、一般式(3)に例示したものと同じであり、R⁶は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。nは1～5を表す。R⁷はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは

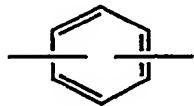
は芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、mは0～5を表す。



(7)



(8)

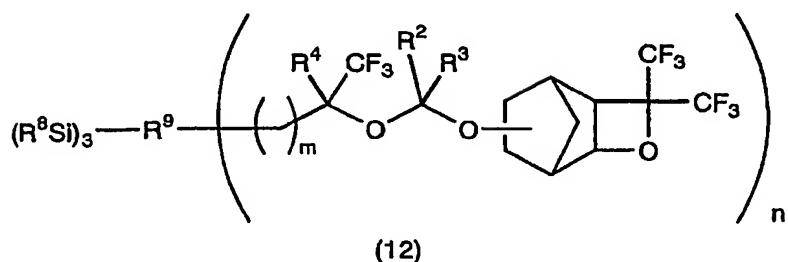


(9)

R^6 として、水素、フッ素原子、メチル基、エチル基、n—プロピル基、n—ブチル基等が挙げられ、ハロゲン化アルキル基としてはアルキル基の水素原子の一部又は全てがハロゲン原子で置換された官能基でモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ノニルフルオロブチル等が例示できる。

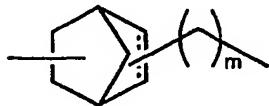
R^7 としては、メチレン基、メチン基、環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であるが、透明性を向上させるために、その官能基の水素原子の一部又はすべてをフッ素原子で置換した環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基でもよい。さらに、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

本発明の一般式(12)で表されるフッ素系環状化合物は、一般式(1)、構造式(2)のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される化合物である。

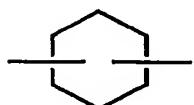


一般式(12)中、 $R^1 \sim R^4$ は、一般式(1)、構造式(2)又は、(3)

に例示したものと同じであり、 R^8 はハロゲン原子、アルコキシ基を表す。 n は1～5を、 m は0～5を表す。 R^9 は構造式(7)、(8)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、 m は0～5を表す。



(7)



(8)

R^8 として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子と、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピオキシ基、iso-プロピオキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基が例示できる。 R^9 としては、環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であるが、透明性を向上させるために、その官能基の水素原子の一部又はすべてをフッ素原子で置換した環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基でもよい。

次に本発明による高分子化合物について説明する。本発明の高分子化合物とは、構造式(1)～(14)で示した含フッ素環状化合物を単独重合、あるいは共重合させた高分子化合物のことである。

本発明の含フッ素環状化合物と共重合可能な单量体は共重合反応性があれば特に制限されないが、具体的に例示するならば、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、二酸化硫黄、ビニルシラン、含フッ素ビニルスルホンから選ばれた一種類以上の单量体との共重合が好適である。

本発明で使用できるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてはエ

ステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシラン、アルコキシシラン含有のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、*tert*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに α 位にシアノ基を含有した上記アクリレート類化合物や、類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

また、本発明で使用できる含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子又はフッ素原子を有する基がアクリルの α 位に含有した単量体、又はエステル部位にフッ素原子を含有した置換基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、 α 位とエステル部とともにフッ素を含有した含フッ素化合物も好適である。さらに α 位にシアノ基が導入され

ていてもよい。例えば、 α 位にフッ素が導入された单量体としては、上述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの α 位にフッ素、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロー n -ブチル基などが付与された单量体が好適に採用され、その場合のエステル部位には必ずしもフッ素を含有する必要はない。 α -トリフルオロメチルアクリル酸アルキルエステルを共重合成分として使用した場合には、重合体の収率が比較的高く、また得られるポリマーの有機溶媒に対する溶解性が良好で好ましく採用される。

一方、そのエステル部位にフッ素を含有する单量体としては、エステル部位にペーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素原子を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素原子、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロカルビノール基などで置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の t -ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。これらの含フッ素の官能基は、 α 位の含フッ素アルキル基と併用した单量体を用いることも可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを单量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロー n -ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー n -ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロー n -オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロー n -デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロー n -ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー

n-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロー-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルアクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロー-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルアクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレートなどが挙げられる。

さらに、本発明に使用できるスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノール基やその水酸基を修飾した官能基が一つ又は複数個結合した化合物が使用できる。すなわち、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、 α 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン、パーフルオロビニル基含有のスチレンなどが好ましく使用可能である。

また、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含有してもよいアルキルビニルエーテルあるいはアルキルアリルエーテルなどが使用できる。また、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、芳香環やその環状構造内に水素やカルボニ

ル結合を有した環状型ビニル、アリルエーテルや、上記官能基の水素の一部又は全部がフッ素原子で置換された含フッ素ビニルエーテル、含フッ素アリルエーテルも使用できる。

なお、ビニルエステル、ビニルシラン、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物やその他の重合性不飽和結合を含有した化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどを、含フッ素オレフィンとしてはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンや、オクタフルオロシクロペンテンなどの環状オレフィンなどが例示できる。

ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は一核又は複数の核構造を有するノルボルネン単量体である。この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、ホモアリルアルコール、含フッ素ホモアリルアルコールがアクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル又は含フッ素メタクリル酸エステル、2-(ベンゾイルオキシ)ペントフルオロプロパン、2-(メトキシエトキシメチルオキシ)ペントフルオロプロパン、2-(テトラヒドロキシピラニルオキシ)ペントフルオロプロパン、2-(ベンゾイルオキシ)トリフルオロエチレン、2-(メトキメチルオキシ)トリフルオロエチレンなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとのDiels-Alder付加反応で生成するノルボルネン化合物で、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロー-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール等が例示できる。なお、以上の共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

共重合組成比としては特に制限はないが、本発明の含フッ素化合物の比率を10~100mol%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30~1

0.0 mol % であり、3.0 mol % 未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、開環メタセシス重合、ビニレン重合などを使用することも可能である。

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*i*-ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。重合反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20～200°Cが好ましく、特に30～140°Cが好ましい。

一方、開環メタセシス重合は、共触媒存在下、IV、V、VI、VII属の遷移金属

触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例として Ti 系、V 系、Mo 系、W 系触媒が挙げられ、特に、塩化チタン (IV)、塩化バナジウム (IV)、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスマスアセチルアセトナートジクロリド、塩化モリブデン (VI)、塩化タングステン (VI) などが好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して 10 mol % から 0.001 mol %、好ましくは、1 mol % から 0.01 mol % である。

共触媒としては、アルキルアルミニウム、アルキルすずなどが挙げられ、特に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などのアルミニウム系や、テトラ-n-ブチルすず、テトラフェニルすず、トリフェニルクロロすずなどが例示できる。共触媒量は、遷移金属触媒に対してモル比で、100 当量以下、好ましくは 30 当量以下の範囲である。

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、

ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は-70~200°Cが好ましく、特に-30~60°Cが好ましい。

ビニレン重合は、共触媒存在下、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金などのVIII属の遷移金属触媒や、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タンクステンなどのIVBからVIIB属の金属触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例として特に、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)プロマイド、鉄(III)プロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルプロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、塩化ロジウム(III)、ロジウムトリス(トリフェニルホスфин)トリクロライド、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、パラジウム(II)プロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスphin)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスfin)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジ

ウム (II)、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス (アセトニトリル) ジクロライド、パラジウムビス (ジメチルスルホキサイド) ジクロライド、プラチニウムビス (トリエチルホスフィン) ハイドロプロマイドなどのVIII属の遷移金属類や、塩化バナジウム (IV)、バナジウムトリスアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、トリメトキシ (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウム (IV)、ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどのIVBからVIB属の遷移金属類が好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して10mo1%から0.001mo1%、好ましくは、1mo1%から0.01mo1%である。

共触媒としては、アルキルアルミニノキサン、アルキルアルミニウムなどが挙げられ、特に、メチルアルミニノキサン (MAO) や、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などが例示できる。共触媒量は、メチルアルミニノキサンの場合、A1換算で50から

500当量、その他アルキルアルミニウムの場合、遷移金属触媒に対してモル比で、100当量以下、好ましくは30当量以下の範囲である。

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-シクロヘキシリピロリドンなどが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は-70～200°Cが好ましく、特に-40～80°Cが好ましい。

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

本発明の高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲が適切である。

次に本発明による応用分野について記述する。本発明はコーティング用途を基本としており、通常は本発明の高分子化合物を有機溶媒に溶解させて成膜することで応用に供する。したがって、使用する有機溶媒としては高分子化合物が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類やエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレ

ン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてよい。

本発明によるレジスト材料としては、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤と高分子化合物の双方を含有するもの、又は、高分子化合物に溶解抑制剤が組み込まれたものであり、これらは、特に、ポジ型レジスト材料として好適となり、最近の半導体の微細化に対応した 248 nm KrF 又は 193 nm ArF エキシマレーザー又は 157 nm に代表される真空紫外領域の F₂ レーザー用ポジ型レジスト、電子ビームレジスト、X線用のレジストとしても好適である。すなわち、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤は、ヘキサフルオロカルビノール基の少なくともひとつが酸不安定基になるようにしたものであるが、その構造は特に制限なく使用可能である。一般的な酸不安定基としては前述した酸不安定基であり、酸によって切断される官能基である。このような溶解抑制剤を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

本発明組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学增幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物 100 重量部に対して、通常 0.5 ~ 20 重量部の範囲で選ばれる。この量が 0.5 重量部未満では像形成性が不十分であるし、20 重量部を超えると均一な溶液が形成

されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

本発明のレジストの使用方法としては、従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウェーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピンドルなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

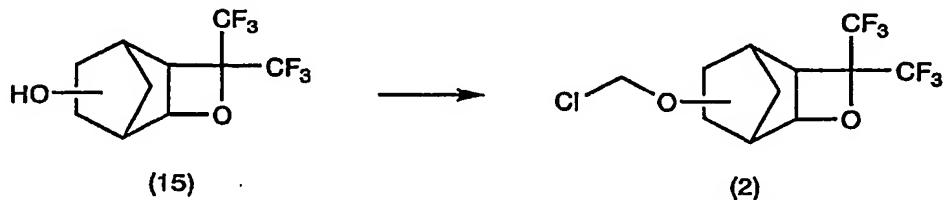
本発明の応用分野は、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

〈実施例〉

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

「化合物 (2) の合成」



300mL の 3 口フラスコに、化合物 (15) (14.2g)、パラホルムアルデヒド (2.9g)、クロロホルム (140mL) を入れた。氷水浴で内温を 10°C 以下に保ちながら、化合物 (15) が消費されるまで塩化水素を吹き込んだ。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して粗生成物

(20.1g) を得た。これを減圧下、蒸留精製して化合物 (2) (9.5g、收率 57.0%) を得た。

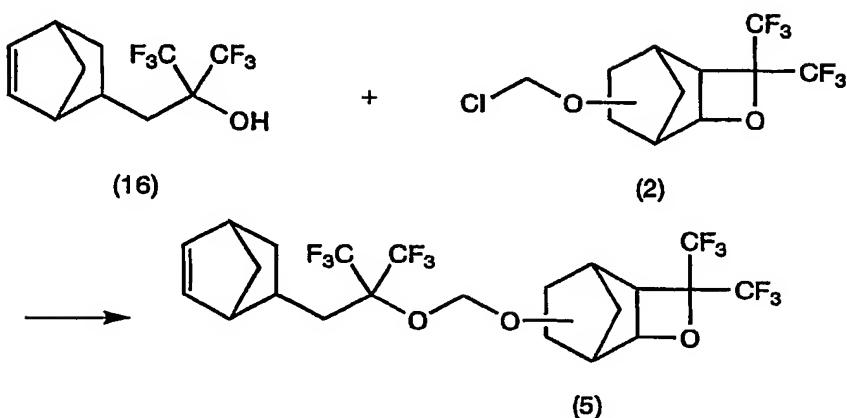
物性データ

MS (EI): m/e 324 (M^+) , 289 ($M^+ - Cl$) , 259 ($M^+ - OCH_2Cl$)

IR: スペクトルを図 1 に示した。

実施例 2

「化合物 (5) の合成」

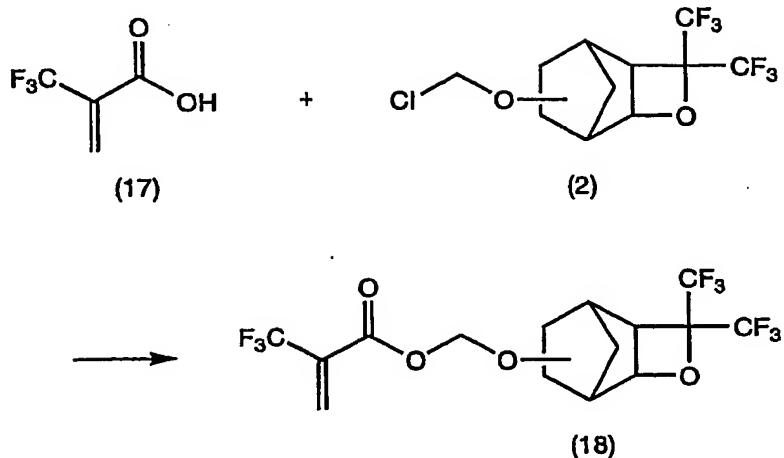


還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた 10ml のフラスコに、化合物 (16) (42mg) 、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (5mg) 、THF (5mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (8mg) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (50mg) を入れ、反応溶液の温度が 30 °C を越えないように滴下した。滴下終了後、さらに室温で 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して化合物 (5) (77mg, 収率 89%) を得た。

物性データ

MS (EI): m/e 562 (M^+) , 287, 275, 273, 259

実施例 3

「化合物（18）の合成」

50mL 3 口フラスコに、化合物（17）（3.77g）、トリエチルアミン（4.6mL）、T H F（40mL）を入れ、室温で化合物（2）（8.72g）を滴下した。ただちに白色結晶が析出し、化合物（2）が消費されていることを確認後、反応液を吸引ろ過した。ろ液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して粗生成物（10.96g）を得た。これを減圧下、蒸留精製して化合物（18）（6.32g、収率 55.0%）を得た。

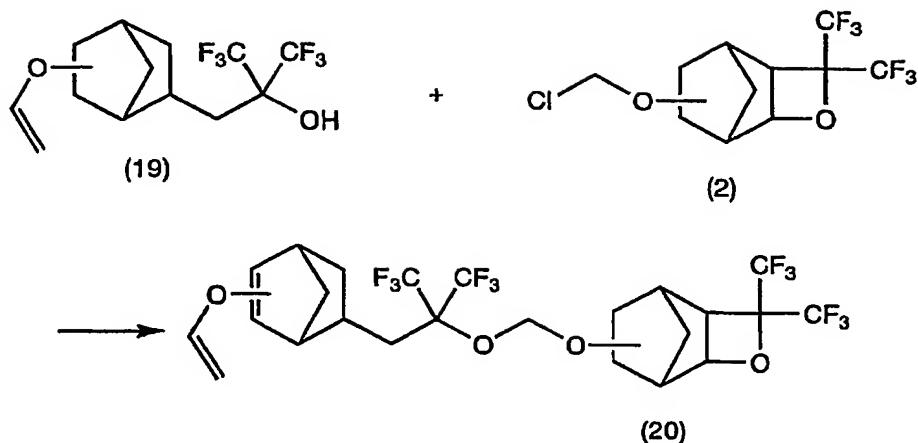
物性データ

MS(EI): m/e 428 (M^+), 259 ($\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CCF}_3$)

IR: スペクトルを図2に示した。

実施例 4

「化合物（20）の合成」



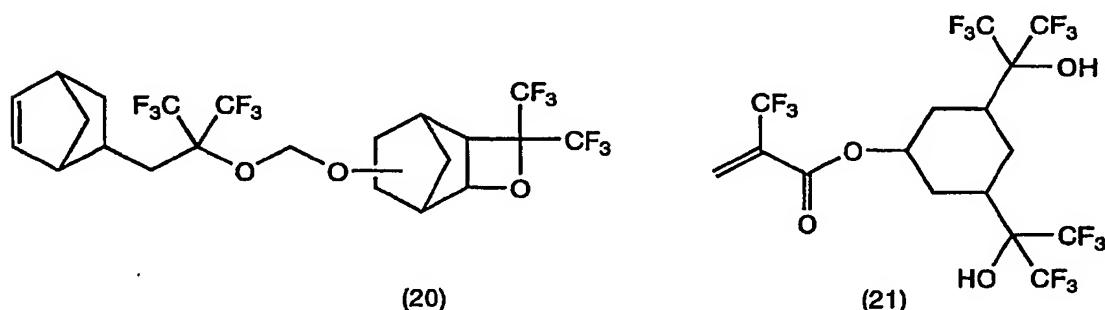
還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた 10ml のフラスコに、化合物 (19) (56mg)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (5mg)、THF (5mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (6mg) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (50mg) を入れ、反応溶液の温度が 30°C を越えないように滴下した。滴下終了後、さらに室温で 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して化合物 (20) (71mg, 収率 76%)を得た。

物性データ

MS(EI): m/e 606 (M^+), 331, 289, 287, 275, 259, 241

実施例 5

「化合物 (20) と化合物 (21) の共重合体の合成」

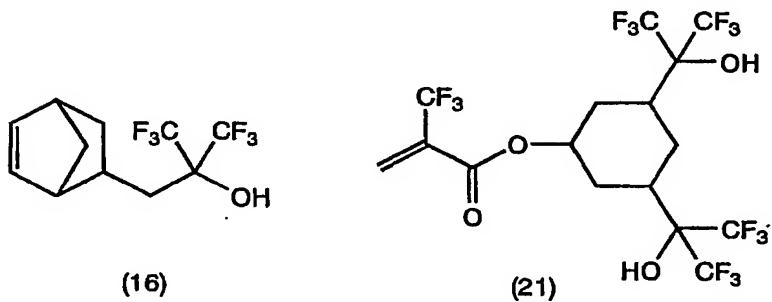


還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (20)

(5.6g)、化合物 (2-1) (5.5g)、酢酸n-ブチル (11.1mL)、AIBN (150mg)を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (100ml)に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー1) (8.1g, M_w=17,000, M_w/M_n=1.5)を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーキエイションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

実施例 6

「化合物（16）と化合物（21）の共重合体の合成と、その重合体のH F I P保護化反応」



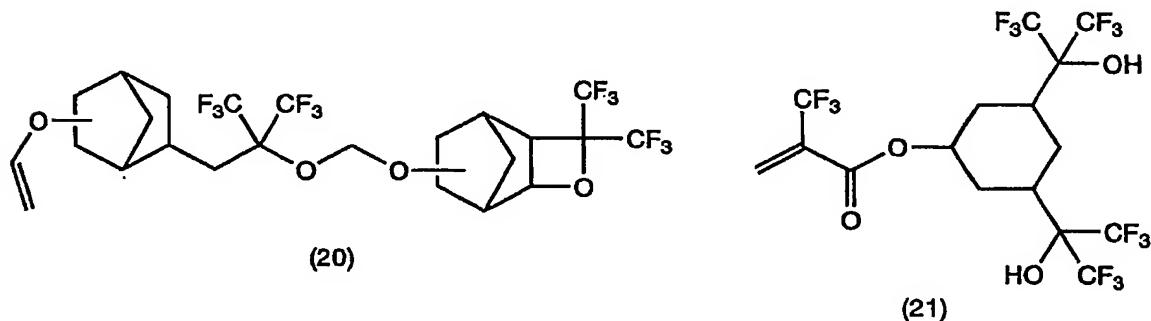
還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物（16）
 （5.6g）、化合物（21）（5.5g）、酢酸n-ブチル（11.1mL）、AIBN
 （150mg）を入れ、60°Cのオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン（100ml）に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50°Cで18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー（8.1g,
 $M_w=16,8000$, $M_w/M_n=1.5$ ）を得た。

続いて、還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた 100ml の 3 口プラスコに、先程合成したポリマー (4.0g) 、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (0.1g) 、THF (25mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (0.4g) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (1.0g) を入れ、反応溶液の温度が 30 °C を越えないように滴

下し、さらに室温で1時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を水に投入し、生成した沈殿をろ過して取り出した。それをアセトン(5mL)で溶解し、n-ヘキサン(50mL)に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50°Cで18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー(ポリマー2)(2.4g, M_w=18,200, M_w/M_n=1.5, HFIP保護化率53%)を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーミエイションクロマトグラフィー(GPC、標準ポリスチレン)から求めた。

実施例7

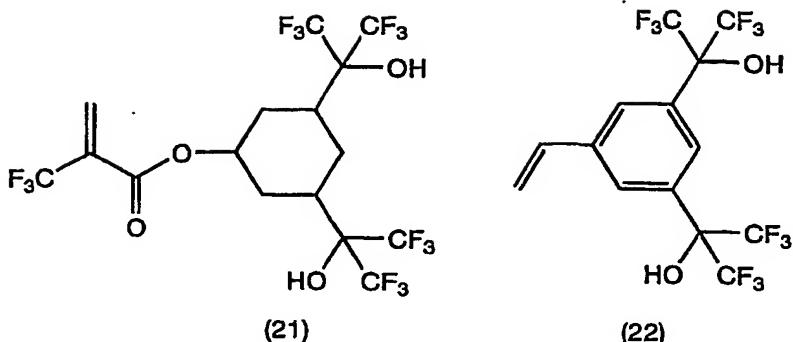
「化合物(20)と化合物(21)の共重合体の合成」



還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物(20)(6.6g)、化合物(21)(5.5g)、酢酸n-ブチル(12.1mL)、AIBN(150mg)を入れ、60°Cのオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン(200mL)に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50°Cで18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー(ポリマー3)(8.4g, M_w=132,600, M_w/M_n=1.9)を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーミエイションクロマトグラフィー(GPC、標準ポリスチレン)から求めた。

実施例8

「化合物(21)と化合物(22)の共重合体の合成と、その共重合体のHFIP保護化反応」

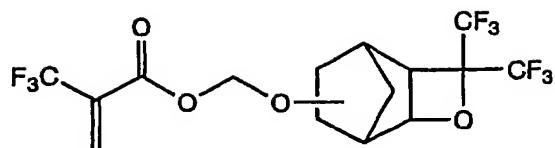
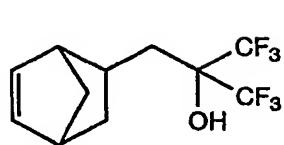


還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で、化合物（2-1）（5.0g）と化合物（2-2）（7.0g）、酢酸n-ブチル（13.0mL）、AIBN（200mg）を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン（200mL）に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー（10.4g, M_w=13,600, M_w/M_n=1.7）を得た。

続いて、還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた 100ml の 3 口フラスコに先ほど合成したポリマー (7.0g) 、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (0.1g) 、 THF (35mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (0.8g) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (2.0g) を入れ、反応溶液の温度が 30°C を越えないように滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を水に投入し、生成した沈殿をろ過して取り出した。それをアセトン (5mL) で溶解し、それを n-ヘキサン (100ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを 50°C で 18 時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー 4) (4.9g, M_w=14,700, M_w/M_n=1.7, HFIP 保護化率 49%) を得た。構造は NMR で確認し、分子量に関してはゲルパーキエイションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

実施例 9

「化合物（1_6）、化合物（1_8）の共重合体の合成」



還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で BTHB-NB (16) (2.8g)、化合物 (18) (4.8g)、酢酸n-ブチル (7.1g)、AIBN (100mg) を入れ、60°Cのオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50°Cで18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー5) (5.1g, M_w=12,100, M_w/M_n=1.5) を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルペーミエイションクロマトグラフィー (G P C、標準ポリスチレン) から求めた。

実施例 10

実施例5～9の高分子化合物を、プロピレングリコールメチルアセテートに溶解させ、固体分14%になるように調整した。さらに高分子化合物100重量部に対して、酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルfonyウムトリフレート (T P S 1 0 5) を2重量部になるように溶解し、2種類のレジスト溶液を調整した。これらをスピンドルコートし、膜厚100ナノメータの光透過率を波長157 nmにて測定したところ、実施例5、6、7、8、9に対しそれぞれ68%、71%、69%、51%、61%であり、真空紫外域の波長で高い透明性を発現した。

次いで、全レジスト溶液を孔径0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンドルコートし膜厚250ナノメータのレジスト膜を得た。120°Cでプリベークを行った後、フォトマスクを介して紫外線での露光を行ったのち、130°Cでポストエクスポージューベークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23°Cで1分間現像した。この結果、いずれのレジスト溶液からもパターン形状が得られ、基板への密着不良欠陥、成膜不良欠陥、現像欠陥、エッティング耐性不

良欠陥もほとんど見られなかった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

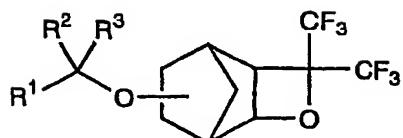
本出願は、2003年7月9日出願の日本特許出願（特願2003-272269）に基づくものであり、その内容はここに参考として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、新規なフッ素系環状化合物を用いて合成した高分子化合物は、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性、高ガラス転移点を併せ持ったレジスト材料に適し、特に、真空紫外波長領域のフォトレジスト材料に適するものとなる。さらに、それを用いたパターン形成方法は、高解像のパターン形状の形成に適するものとなる。

請求の範囲

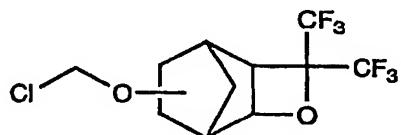
1. 一般式（1）で表されるフッ素系環状化合物。



(1)

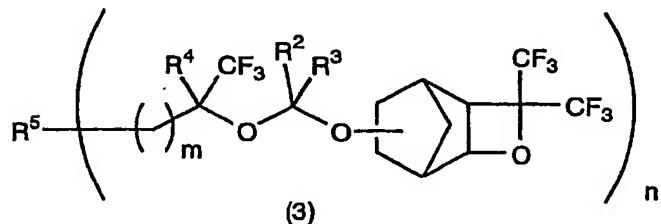
一般式（1）中、R¹はハロゲン原子を表し、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示す。前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

2. 構造式（2）で表される請求の範囲第1項に記載のフッ素系環状化合物。



(2)

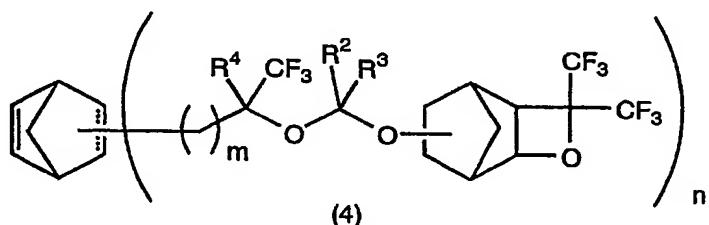
3. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式（3）で表されるフッ素系環状化合物。



一般式（3）中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭

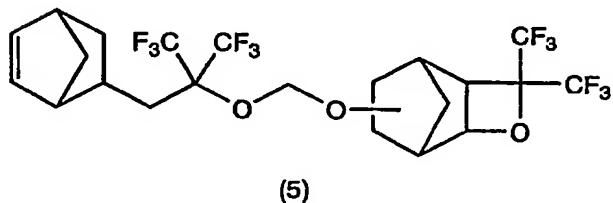
化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴、R⁵は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。さらにR⁵は任意の高分子鎖に結合していてもよい。nは1～5を、mは0～5を表す。

4. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(4)で表されるフッ素系環状化合物。

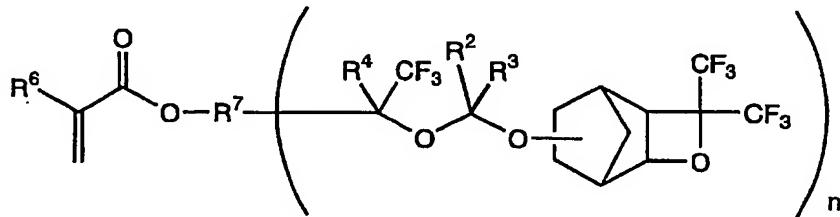


一般式(4)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を、mは0～5を表す。

5. 構造式(5)で表されるフッ素系環状化合物。

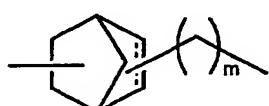


6. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(6)で表されるフッ素系環状化合物。

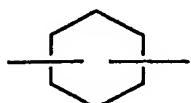


(6)

一般式(6)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。R⁶は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。nは1～5を表す。R⁷はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、mは0～5を表す。



(7)

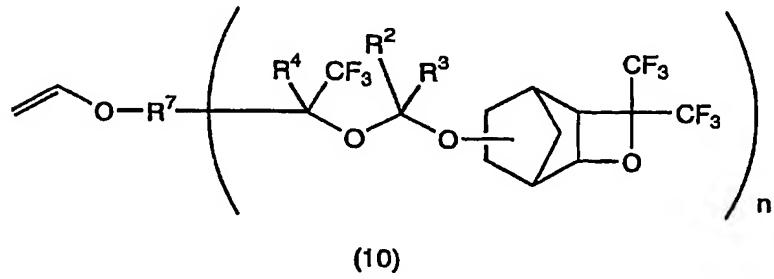


(8)

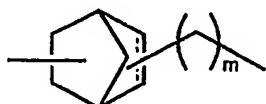


(9)

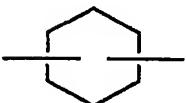
7. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(10)で表されるフッ素系環状化合物。



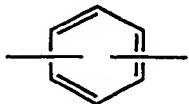
一般式(10)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を表す。R⁷はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、mは0～5を表す。



(7)

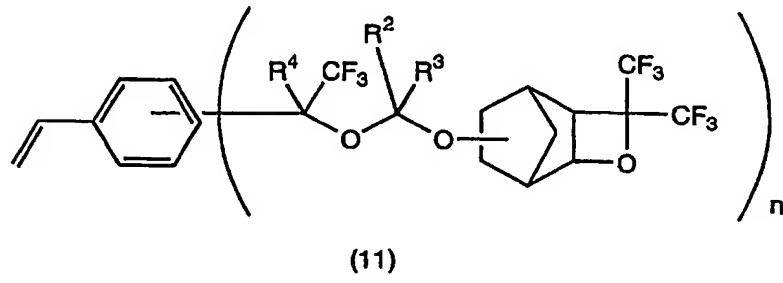


(8)



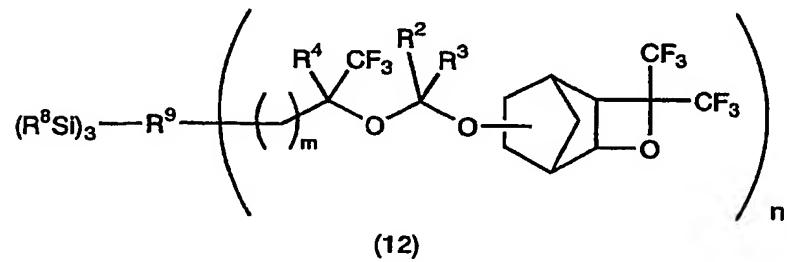
(9)

8. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(11)で表されるフッ素系環状化合物。



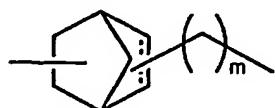
一般式(11)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。nは1～5を表す。

9. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(12)で表されるフッ素系環状化合物。

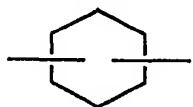


一般式(12)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁴は水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。R

⁸はハロゲン原子、アルコキシ基を表す。nは1～5を、mは0～5を表す。R⁹は構造式(7)、(8)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基としてハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

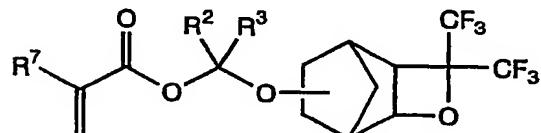


(7)



(8)

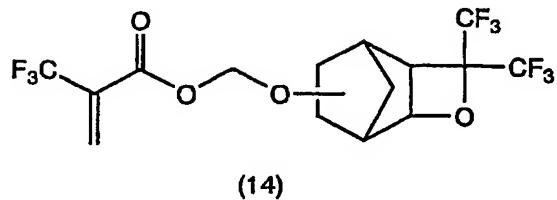
10. 請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(13)で表されるフッ素系環状化合物。



(13)

一般式(13)中、R²、R³は、水素又は炭化水素基を示し、前記炭化水素基は炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。R⁷は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。

11. 構造式(14)で表されるフッ素系環状化合物。



12. 請求の範囲第3項～第11項のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物。

13. カルボキシル基、水酸基、ヘキサフルオロカービノール基、アミノ基、スルホン酸から選ばれた一種以上の官能基を含有した高分子と、請求の範囲第1項または第2項に記載のフッ素系環状化合物とを反応することで得られたフッ素系高分子。

14. 請求の範囲第12項または第13項に記載のフッ素系高分子化合物を用いたレジスト材料。

15. 請求の範囲第14項に記載のレジスト材料を用いたパターン形成方法。

图 1

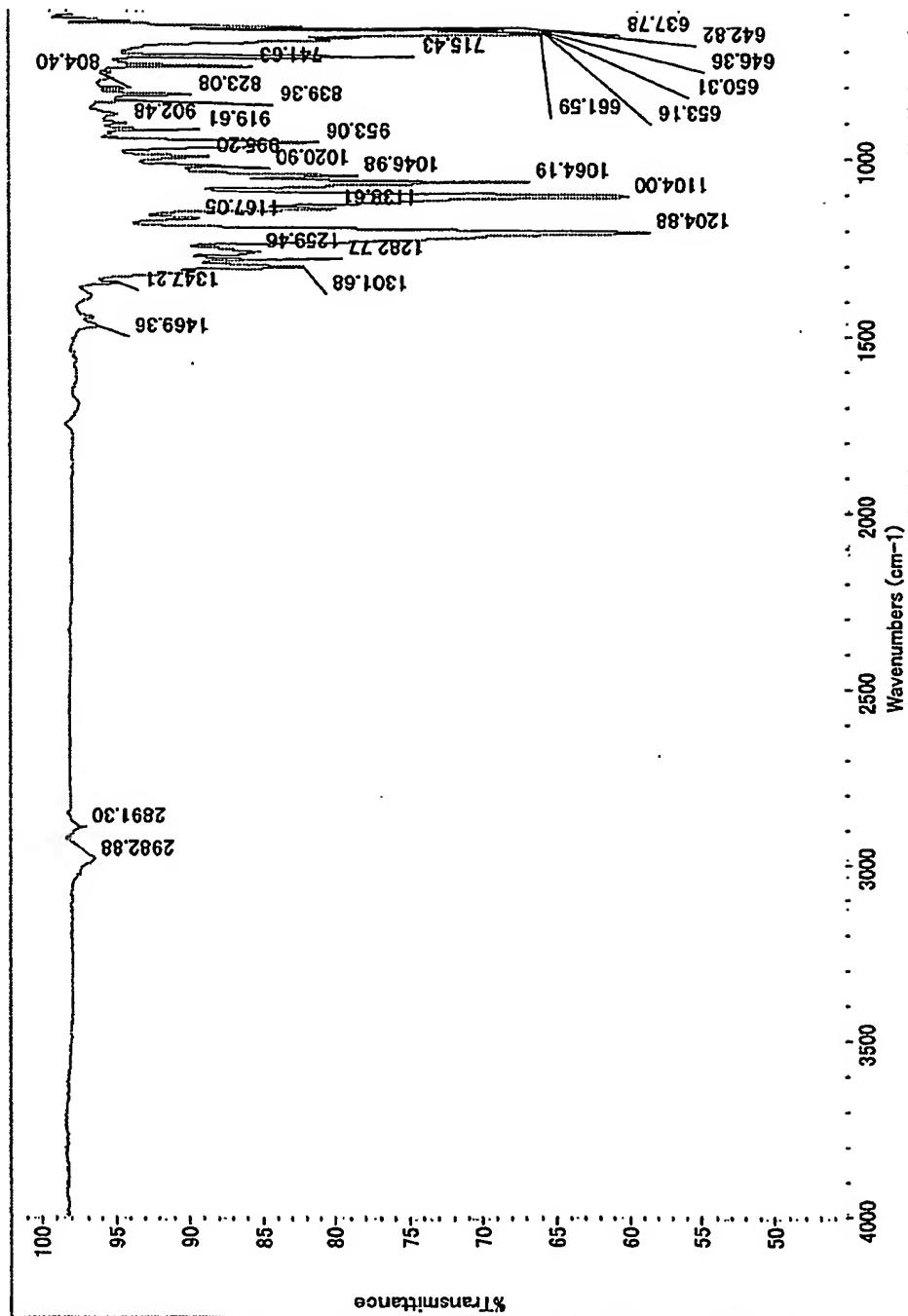
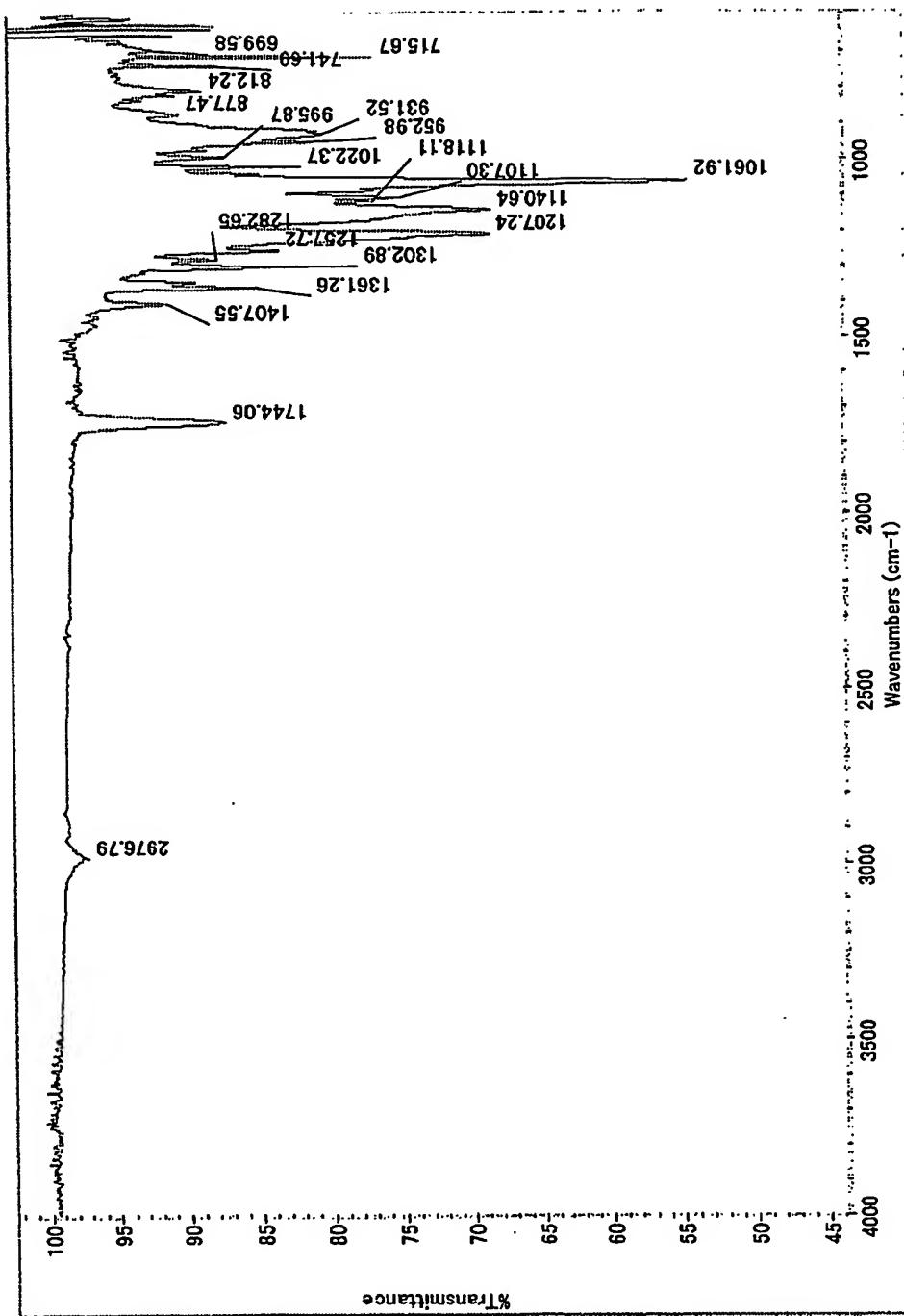


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C07D305/14, C08F12/14, 20/28, 16/24, 32/08, C08G77/14,
G03F7/039, 7/033

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C07D305/14, C08F12/14, 20/28, 16/24, 32/08, C08G77/14,
G03F7/039, 7/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-275215 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full references; particularly, Par. Nos. [0060] to [0061], [0068] to [0069], [0125] to [0181] & WO 2002/234882 A	1-15
A	JP 2002-338633 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Particularly, Par. No. [0009] (Family: none)	1-15
A	JP 2002-327013 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 November, 2002 (15.11.02), Particularly, Par. Nos. [0006] to [0008] & US 20030008231 A1	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2004 (13.08.04)Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-350179 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Particularly, Par. Nos. [0014], [0019] to [0021], [0024] (Ib-1) & EP 1260864 A1 & US 20030077540 A1	1-15
A	JP 2002-145962 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Particularly, Par. No. [0012] (Family: none)	3-15
A	WO 2001/98834 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December, 2001 (27.12.01), Particularly, page 6, line 8 to page 7, line 14 & EP 1302813 A1	3-15
A	JP 2002-206012 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Particularly, Par. No. [0013] & US 20020091215 A1	6,7,9,12-15

Best Available Copy

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C17 C07D 305/14, C08F 12/14, 20/28, 16/24; 32/08, C08G 77/14, G03F 7/039, 7/033

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C17 C07D 305/14, C08F 12/14, 20/28, 16/24, 32/08, C08G 77/14, G03F 7/039, 7/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 REGISTRY(STN), CAPLUS(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-275215 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.09.25 全文献、特に、[0060]-[0061]、[0068]-[0069]、[0125]-[0181]などを参照。 & WO2002/234882 A	1-15
A	JP 2002-338633 A (信越化学工業株式会社) 2002.11.27 特に、[0009]などを参照。 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-327013 A (信越化学工業株式会社) 2002.11.15	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
福井 美穂

4P 3337

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	特に、[0006]-[0008]などを参照。 & US 20030008231 A1	
A	JP 2002-350179 A (富士写真フィルム株式会社) 2002.12.04 特に、[0014]、[0019]-[0021]、[0024]の(Ib-1)などを参照。 & EP 1260864 A1 & US20030077540 A1	1-15
A	JP 2002-145962 A (信越化学工業株式会社) 2002.05.22 特に、[0012]などを参照。 (ファミリーなし)	3-15
A	WO 2001/98834 A1 (旭硝子株式会社) 2001.12.27 特に、第6頁の第8行～第7頁の第14行などを参照。 & EP 1302813 A1	3-15
A	JP 2002-206012 A (信越化学工業株式会社) 2002.07.26 特に、[0013]などを参照。 & US 20020091215 A1	6, 7, 9, 12-15